

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-182778

(43)Date of publication of application : 02.07.2004

(51)Int.Cl.

C08J 3/21
C08J 5/18
C08K 5/00
C08L 71/02
H01B 1/06
// H01M 10/40

(21)Application number : 2002-348330

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.2002

(72)Inventor : NISHIO HIDEYUKI
ONISHI SHUSUKE**(54) METHOD FOR MANUFACTURING POLYETHER POLYMER COMPOSITION, POLYETHER POLYMER COMPOSITION AND SOLID ELECTROLYTE FILM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyether polymer which does not cause the reduction in molecular weight by molecular chain scission on storage and molding, its manufacturing method, and a solid electrolyte film having excellent mechanical properties which is obtained by molding the composition.

SOLUTION: The polyether polymer composition is obtained by dispersing an antioxidant insoluble in an organic solvent into a slurry obtained by the slurry polymerization of an oxirane monomer in the above organic solvent, and successively removing the above organic solvent. The solid electrolyte film is obtained by compounding an electrolyte salt compound with the composition and subjecting the resulting compound to extrusion molding.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182778

(P2004-182778A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 3/21	C08J 3/21 CEZ	4F070
C08J 5/18	C08J 5/18	4F071
C08K 5/00	C08K 5/00	4J002
C08L 71/02	C08L 71/02	5G301
H01B 1/06	H01B 1/06 A	5H029
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-348330 (P2002-348330)
 (22) 出願日 平成14年11月29日 (2002.11.29)

(71) 出願人 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
 (72) 発明者 西尾 英之
 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日
 本ゼオン株式会社内
 (72) 発明者 大西 秀典
 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日
 本ゼオン株式会社内
 Fターム(参考) 4F070 AA52 AB22 AC37 AC57 AD10
 AE03 FA05 FA15 FB10 FC03
 4F071 AA51 AA81 AB27 AC11 AC13
 AE05 AE21 AH15 FA11 FB06
 FC01 FD05

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテル重合体組成物の製造方法、ポリエーテル重合体組成物及び固体電解質フィルム。

(57) 【要約】

【課題】 保存及び成形の際に分子鎖切断による分子量低下が起きないポリエーテル重合体組成物及びその製造方法、該組成物を成形して得られる、機械的特性に優れた固体電解質フィルムを提供すること。

【解決手段】 オキシラン単量体を有機溶媒中でスラリー重合して得られたスラリーに、前記有機溶媒に不溶である酸化防止剤を分散させ、次いで前記有機溶媒を除去してポリエーテル重合体組成物を得る。そして、該組成物に電解質塩化合物を配合して、固体電解質フィルムを押出成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に不溶の酸化防止剤を分散させ、次いで前記有機溶媒を除去することを特徴とするポリエーテル重合体組成物の製造方法。

【請求項 2】

酸化防止剤が溶解して成る溶液と、前記スラリーとを混合することにより、スラリー中に酸化防止剤を分散させる請求項 1 記載のポリエーテル重合体組成物の製造方法。

【請求項 3】

スラリーの有機溶媒が鎖状飽和炭化水素である請求項 1 又は 2 記載のポリエーテル重合体組成物の製造方法。 10

【請求項 4】

ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に不溶の酸化防止剤を分散させ、次いで前記有機溶媒を除去して得られるポリエーテル重合体組成物。

【請求項 5】

ポリエーテル重合体粒子及び、該重合体粒子が不溶な有機溶媒に不溶の酸化防止剤を含有して成り、該酸化防止剤の全量の 50 重量%以上が、前記ポリエーテル重合体粒子の表面に付着しているポリエーテル重合体組成物。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 記載のポリエーテル重合体組成物及び該重合体組成物に可溶の電解質塩化合物から成る固体電解質フィルム。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエーテル重合体と酸化防止剤とから成る組成物及びその製造方法、該組成物を成形して成る固体電解質フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル重合体は、電解質塩化合物を配合すると高いイオン伝導性を示すため、高分子固体電解質として好適であることが知られている。特にリチウムイオン電池などには高分子固体電解質フィルムが用いられており、ポリエーテル重合体を材料とするフィルムが提案されている。 30
例えば特許文献 1 には、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体にアルカリ金属塩を配合してイオン伝導性固体電解質に応用する試みが既に提案されている。そして実際に、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体と、 $LiCF_3SO_3$ とをアセトニトリルに溶解してキャストし、不活性ガス気流中及び減圧下でアセトニトリルを除去して得られたフィルムが、高いイオン伝導度を示すことが報告されている。

【0003】

ところで、近年のポリマー電池の普及に伴い、高分子固体電解質フィルムも工業的に効率よく生産できるものである必要がある。しかし、ポリエーテル重合体は、一般的に分子鎖切断により分子量低下が起き易い材料であるため、例えば押出成形法によりフィルムを成形しようとした場合、成形材料としてのポリエーテル重合体を保存する際、さらには該重合体を成形する際にも、分子量が低下し、機械的強度が十分なフィルムを得るのが困難であった。そこで、この問題を解決すべく、本発明者らは、成形の際にポリエーテル重合体に酸化防止剤を添加して押出成形法によるフィルムの成形を試みたが、分子量低下を十分に抑制することができなかった。 40

【0004】

【特許文献 1】

特開昭 63-136407 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、固体電解質フィルム用の成形材料として、長期間保存する場合や、押出成形法等でフィルムに成形加工する場合のいずれにおいても、分子鎖切断により分子量が低下しないポリエーテル重合体組成物、それを得るのに好適な製造方法、及び、該組成物を成形して得られる、機械的特性及びイオン伝導性に優れた固体電解質フィルムを提供することである。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記目的を達成すべく、ポリエーテル重合体への酸化防止剤の配合方法について鋭意検討を重ねてきた。その結果、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に不溶の酸化防止剤を分散させ、次いで前記有機溶媒を除去することにより得られるポリエーテル重合体組成物が、長期間保存しても、さらには押出成形法等でフィルムに成形しても分子量低下が起きないことを見出した。また、その重合体組成物を用いて製造した固体電解質フィルムが、優れた機械的特性及びイオン伝導性を示すことを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】

かくして本発明によれば、下記1～6の発明が提供される。

1. ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に不溶の酸化防止剤を分散させ、次いで前記有機溶媒を除去することを特徴とするポリエーテル重合体組成物の製造方法。

2. 酸化防止剤が溶解して成る溶液と、前記スラリーとを混合することにより、スラリー中に酸化防止剤を分散させる上記1記載のポリエーテル重合体組成物の製造方法。

3. スラリーの有機溶媒が鎖状飽和炭化水素である上記1又は2記載のポリエーテル重合体組成物の製造方法。

4. ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に不溶の酸化防止剤を分散させ、次いで前記有機溶媒を除去して得られるポリエーテル重合体組成物。

5. ポリエーテル重合体粒子及び、該重合体粒子が不溶な有機溶媒に不溶の酸化防止剤を含有して成り、該酸化防止剤の全量の50重量%以上が、前記ポリエーテル重合体粒子の表面に付着しているポリエーテル重合体組成物。

6. 上記4又は5記載のポリエーテル重合体組成物及び該重合体組成物に可溶の電解質塩化合物から成る固体電解質フィルム。

【0008】**【発明の実施の形態】****(ポリエーテル重合体組成物の製造方法)**

本発明の、ポリエーテル重合体組成物の製造方法は、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に不溶の酸化防止剤を分散させ、次いで前記有機溶媒を除去することを特徴とする。

上記ポリエーテル重合体は、オキシアルキレン繰り返し単位を主構造単位とする重合体であれば限定はない。本発明方法においては、オキシラン単量体を有機溶媒中でスラリー重合することにより、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーを効率よく得ることができる。

【0009】

スラリー重合に用いるオキシラン単量体の種類は特に限定されないが、本発明方法においては、重合に用いるオキシラン単量体の少なくともその一成分として、エチレンオキシド単量体(a)を用いるのが好ましい。さらに、オキシラン単量体は、エチレンオキシド単量体(a)70～99モル%と、エチレンオキシドと共重合可能なオキシラン単量体(b)30～1モル%とから成る単量体混合物であることが好ましい。

オキシラン単量体中のエチレンオキシド単量体(a)の量が少なすぎると、該オキシラン単量体を重合して得られるポリエーテル重合体を用いて製造した固体電解質フィルムの機

械的強度が不足し、逆に多すぎると該固体電解質フィルムのイオン伝導度が低下して電池特性が低下する恐れがある。

【0010】

エチレンオキシドと共重合可能なオキシラン単量体 (b) としては、炭素数 3 ~ 20 のアルキレンオキシド、炭素数 4 ~ 10 のグリシジルエーテル、芳香族ビニル化合物のオキシド、これらのオキシラン単量体に架橋性基を導入した架橋性オキシラン単量体などが挙げられる。

【0011】

エチレンオキシドと共重合可能なこれらのオキシラン単量体 (b) は、1 種のみを用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよいが、本発明においては、上記の炭素数 3 ~ 20 のアルキレンオキシド又は / 及び炭素数 4 ~ 10 のグリシジルエーテルなどのオキシラン単量体を、少なくともその一成分に用いるのが好ましく、炭素数 3 ~ 20 のアルキレンオキシドを用いるのが最も好ましい。炭素数 3 ~ 20 のアルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタンなどが挙げられる。

【0012】

また、本発明方法においては、必要に応じて、上記のオキシラン単量体 (b) の少なくとも一成分に、架橋性オキシラン単量体を用いてもよい。架橋性オキシラン単量体は、上記の、炭素数 3 ~ 20 のアルキレンオキシド、炭素数 4 ~ 10 のグリシジルエーテルなどのオキシラン単量体に架橋性基を導入した単量体であるが、本発明において架橋性オキシラン単量体を用いる場合には、ビニル基、水酸基及び酸無水物基などの、光又はパーオキサイドで架橋し得る架橋性基を有する架橋性オキシラン単量体を用いるのが好ましく、その中でも、ビニル基を有するオキシラン単量体を用いるのが最も好ましい。

【0013】

ビニル基を有する架橋性のオキシラン単量体の具体例としては、例えば、エチレン性不飽和グリシジルエーテル、ジエンまたはポリエンのモノエポキシド、アルケニルエポキシド及びエチレン性不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類などが挙げられるが、中でも、エチレン性不飽和グリシジルエーテルが最も好ましい。エチレン性不飽和グリシジルエーテルとしては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0014】

さらに、本発明においては、上記の光又はパーオキサイドで架橋し得る架橋性オキシラン単量体以外に、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリンなどのハロゲン原子を有するオキシラン単量体 (エピハロヒドリン) を併用してもよい。

【0015】

本発明に用いるオキシラン単量体 (b) が、架橋性オキシラン単量体、特に上記の光又はパーオキサイドで架橋し得る架橋性オキシラン単量体を含有すると、得られるポリエーテル重合体の、紫外線や熱による架橋が容易になる。オキシラン単量体 (b) が架橋性オキシラン単量位を含有する場合には、その量は、通常 9 モル % 以下、好ましくは 7 モル % 以下、より好ましくは 5 モル % 以下とする。

【0016】

スラリー重合に用いる重合触媒としては、公知の開環重合触媒を用いることができる。そのような開環重合触媒の具体例としては、有機アルミニウムに水とアセチルアセトンとを反応させた触媒 (特公昭 35-15797 号公報)、トリイソブチルアルミニウムにリン酸とトリエチルアミンとを反応させた触媒 (特公昭 46-27534 号公報)、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸とを反応させた触媒 (特公昭 56-51171 号公報) などが挙げられるが、中でも、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸とを反応させて得られる触媒を用いると、ゲル分の生成が少なくなり好ましい。

【0017】

ポリエーテル重合体を分散させる有機溶媒は、該ポリエーテル重合体が不溶な有機溶媒で

あれば限定はないが、スラリー重合によりポリエーテル重合体を得る場合には、さらに、前述のオキシラン単量体が溶解し、且つ、重合触媒を失活させず、生成するポリエーテル重合体が析出する有機溶媒が好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンなどの鎖状飽和炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；などが挙げられ、これらの中でも、鎖状飽和炭化水素が好ましい。

本発明方法においては、これらの有機溶媒中で、前述のオキシラン単量体を公知の方法でスラリー重合すると、ポリエーテル重合体が上記有機溶媒に分散して成る、ポリエーテル重合体のスラリー（重合体スラリー）が得られる。

【 0 0 1 8 】

上記方法で得られるポリエーテル重合体は、ゲル分率が5重量%以下、好ましくは3%以下、最も好ましくは1%以下である。ポリエーテル重合体中のゲル分が多すぎると、該重合体を用いて固体電解質フィルムを成形するのが困難になったり、得られる固体電解質フィルムの機械的特性が低下したりする。尚、ポリエーテル重合体中のゲル分とは、ポリエーテル重合体中に生成する架橋物であり、トルエン不溶分としてその含有量を測定することができる。

【 0 0 1 9 】

また、上記方法で得られるポリエーテル重合体は、その重量平均分子量（*M_w*）が好ましくは10万～150万、より好ましくは15万～100万、特に好ましくは20万～60万である。ポリエーテル重合体の重量平均分子量が小さすぎると、これを用いた固体電解質フィルムの柔軟性および機械的強度が低下し、逆に重量平均分子量が大きすぎると、該

固体電解質フィルムのイオン伝導性が低下するおそれがある。
さらに、ポリエーテル重合体の分子量分布（*M_w*/*M_n*、ここで*M_n*は数平均分子量）は、好ましくは1.5～1.3、より好ましくは1.6～1.2、特に好ましくは1.7～1.1である。

【 0 0 2 0 】

本発明方法においては、ポリエーテル重合体が上記有機溶媒に分散して成るスラリーに酸化防止剤を分散させる。

本発明方法に用いる酸化防止剤は、ゴムの酸化防止剤として一般的に用いられているものであり、上記ポリエーテル重合体の、製造、保存及び加工それぞれの段階における分子鎖切断による分子量の低下を抑制し得るものであれば特に限定されない。また、本発明に用

【 0 0 2 1 】

上記要件を満たす酸化防止剤としては、例えば、4, 4'-チオビス（6-tert-ブチル-*m*-クレゾール）、4, 4'-ブチリデンビス（6-tert-ブチル-*m*-クレゾール）等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体、6-エトキシ-1, 2-ジヒドロ-2, 2, 4-トリメチルキノリン等のアミン-ケトン系酸化防止剤；*N*-フェニル-*N'*-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジ-2-ナフチル-*p*-フェニレンジアミン等の芳香族第二級アミン系酸化防止剤；2-メルカプトメチルベンズイミダゾール等のベンズイミダゾール系酸化防止剤；などが挙げられる。これらの中でも、ポリエーテル重合体の分子鎖切断の抑制効果という観点より、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、4, 4'-チオビス（6-tert-ブチル-*m*-クレゾール）、4, 4'-ブチリデンビス（6-tert-ブチル-*m*-クレゾール）がより好ましい。

【 0 0 2 2 】

これらの酸化防止剤は、1種のみを単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。スラリーに分散させる酸化防止剤の量は、スラリー中のポリエーテル重合体全量に対して、好ましくは0.05～2重量%、より好ましくは0.07～1.5重量%、最も好ましくは0.1～1.2重量%である。スラリーに分散させる酸化防止剤の量が少なすぎると、得られるポリエーテル重合体組成物の酸化防止剤含有量が不十分となり、ポリエーテル重合体が、保存段階及び成形段階で分子量低下を生じ易くなるおそれがある。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

ポリエーテル重合体のスラリーに前記酸化防止剤を分散させる方法としては、該スラリーに酸化防止剤の粉末をそのまま添加して分散させてもよいが、酸化防止剤を該酸化防止剤が可溶な溶媒に予め溶解させた溶液と、前記スラリーとを混合させることにより、スラリー中で酸化防止剤を析出させて分散させる方法によるのが好ましい。この方法を用いると、酸化防止剤がより細かい粒子となってスラリー中に分散する。尚、該方法において、酸化防止剤が可溶な溶媒には、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素を用いる。酸化防止剤を分散させた後、該スラリーを好ましくは攪拌する。攪拌は、0～80℃、好ましくは10～50℃にて、1～120分、好ましくは5～60分行う。

【 0 0 2 4 】

このようにして酸化防止剤が分散した重合体スラリーから、有機溶媒を除去することにより、ポリエーテル重合体と酸化防止剤とから成るポリエーテル重合体組成物を得ることができる。有機溶媒の除去は、重合体スラリーを金網等で濾過して、該スラリー中に分散しているポリエーテル重合体粒子を回収し、加熱及び／又は減圧状態に保持して行うのが好ましい。重合体を粒子状のまま回収する場合には、30～45℃で減圧乾燥するのが好ましい。温度が低すぎると溶媒が蒸発しにくく、温度が高すぎるとポリマー粒子同士が固着して塊になってしまうおそれがある。

10

【 0 0 2 5 】

(ポリエーテル重合体組成物)

本発明の第1の観点に係るポリエーテル重合体組成物(1)は、ポリエーテル重合体有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に不溶の酸化防止剤を分散させ、次いで前記有機溶媒を除去して得られる。該ポリエーテル重合体組成物(1)における、ポリエーテル重合体の種類、その製造方法、スラリーの有機溶媒、酸化防止剤の種類、その分散方法及び有機溶媒の除去方法等は、前述の本発明のポリエーテル重合体組成物の製造方法におけるものと同一である。

20

【 0 0 2 6 】

さらに本発明のポリエーテル重合体組成物(1)は、ポリエーテル重合体が重合体の粒子から成り、該組成物中の酸化防止剤全量の50重量%以上が、前記ポリエーテル重合体粒子の表面に付着しているものが好ましい。

すなわち、本発明の第2の観点に係るポリエーテル重合体組成物(2)は、ポリエーテル重合体粒子及び、該重合体粒子が不溶な有機溶媒に不溶の酸化防止剤を含有して成り、該酸化防止剤の全量の50重量%以上が、前記ポリエーテル重合体粒子の表面に付着していることを特徴とする。

30

【 0 0 2 7 】

上記ポリエーテル重合体組成物(1)及び同(2)におけるポリエーテル重合体粒子の粒子径は、通常、0.02～2mm、好ましくは0.05～1mm、より好ましくは0.1～0.5mmである。

また、ポリエーテル重合体粒子表面への酸化防止剤付着量は、組成物中の酸化防止剤全量の、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。尚、ポリエーテル重合体粒子表面への酸化防止剤付着量は、ポリエーテル重合体粒子をジエチルエーテルで洗浄して表面に付着した酸化防止剤を溶かし出し、そのジエチルエーテル溶液を紫外線スペクトル分析にかけて酸化防止剤濃度を定量して求めることができる。

40

【 0 0 2 8 】

これら本発明のポリエーテル重合体組成物(1)及び同(2)中の酸化防止剤の含有量は、好ましくは0.05～2.0重量%、より好ましくは0.07～1.5重量%、最も好ましくは0.1～1.2重量%である。酸化防止剤の含有量が少なすぎると、ポリエーテル重合体が、保存段階や成形段階でその分子量が低下し易くなるおそれがあり、逆に多すぎると該組成物を成形して得られる固体電解質フィルムを用いた電池の性能に悪影響を及ぼすおそれがある。

【 0 0 2 9 】

50

上記ポリエーテル重合体組成物中の酸化防止剤全量のより多くがポリエーテル重合体粒子表面に付着して存在すると、ポリエーテル重合体組成物が、保存段階及び成形段階において分子量低下をより起こし難くなる。

【 0 0 3 0 】

これらの本発明のポリエーテル重合体組成物 (1) 及び (2) は、保存段階、成形加工段階等において、ポリエーテル重合体の分子量低下が抑制されるため、特に、押出成形法などの加熱溶融成形法によりフィルム状に成形しても、機械的特性に優れるフィルムが得られる。よって、特に固体電解質フィルムの材料として好適である。

【 0 0 3 1 】

(固体電解質フィルム)

本発明の固体電解質フィルムは、上記本発明の、ポリエーテル重合体組成物 (1) 又はポリエーテル重合体組成物 (2) 、及び、これらのポリエーテル重合体組成物に可溶の電解質塩化合物から成る。

【 0 0 3 2 】

本発明で用いる電解質塩化合物は、陽イオンを移動させ得る化合物であって、本発明に用いるポリエーテル重合体組成物に可溶のものであれば特に限定されない。このような電解質塩化合物の具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (CF_3SO_3^-) 、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドイオン ($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$) 、ビス (ヘプタフルオロプロピルスルホニル) イミドイオン ($\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$) 、トリフルオロスルホンイミドイオン、テトラフルオロホウ素酸イオン (BF_4^-) 、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオンなどの陰イオンと、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs などの金属の陽イオンとから成る塩が挙げられる。中でも、特に、リチウムポリマー電池の固体電解質に用いる場合には、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ がより好ましい。

これら電解質塩化合物は2種以上併用してもよい。ポリエーテル重合体に対する電解質塩化合物の使用量は、(電解質塩化合物中のアルカリ金属のモル数) / (重合体中のエーテル酸素の総モル数) が通常0.001~5、好ましくは0.005~3、より好ましくは0.01~1となる量である。電解質塩化合物の使用量が多すぎると、固体電解質フィルムの機械的強度が低下したり、イオン伝導性が低下する場合がある。また、電解質塩化合物の量が少なすぎると、固体電解質フィルムのイオン伝導性が低くなり電池性能が低下する。

【 0 0 3 3 】

上記ポリエーテル重合体組成物をフィルム状にする方法としては、(1) 上記の、ポリエーテル重合体組成物及び電解質塩化合物を、予め、ロールやバンバリーミキサー等により公知の方法で混合してから成形する方法、(2) 上記各成分の全部又は一部を、成形の際に、例えば押出機中で混合しながら成形する方法、のいずれでもよい。

成形法としては、押出成形法、プレス成形法、射出成形法及び溶液キャスト法などを用いることができるが、本発明においては、固体電解質フィルムの表面平滑性、生産性等の観点より、押出成形法を用いるのが好ましい。また、押出成形法によりフィルム成形を行う場合は、二軸押出機を用いたダイ押出法によるのが最も好ましい。

【 0 0 3 4 】

上記方法で得られたフィルムは、必要に応じて架橋させることにより、柔軟性や機械的強度などの機械的特性をより向上させることができる。

架橋の方法は、ポリエーテル重合体組成物に架橋剤を配合し、加熱等の方法で架橋する方法、紫外線や電子線などの活性エネルギー線で架橋する方法など、いずれの方法によってもよい。本発明の固体電解質フィルムは、紫外線により架橋したものであるのが好ましい。

本発明の固体電解質フィルムは、その厚みが、通常1~200 μm 、好ましくは2~100 μm 、より好ましくは5~30 μm である。厚さが過度に薄いと製造の安定性に欠ける

10

20

30

40

50

おそれがあり、逆に過度に厚いとイオン伝導性が低下して、それを用いた電池の出力を上げられない可能性がある。

本発明の固体電解質フィルムは、電池の固体電解質として好適に用いることができる。より具体的には、電池用の、イオン伝導性電解質膜及びカソードフィルムなどに用いることができる。

【 0 0 3 5 】

本発明の固体電解質フィルムを適用できる電池の種類は特に限定されないが、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属系電池、亜鉛-塩化銀、マグネシウム-塩化銀、マグネシウム-塩化銅等のハロゲン塩電池、ニッケル-水素電池等のプロトン伝導型電池等が挙げられる。中でも、高電圧且つ高エネルギーのリチウム電池が好ましい。また、電池の形態としては、電解質が電解液を含まずに、高分子固体電解質のみから成る電池が最も好ましい。

【 0 0 3 6 】

【実施例】

以下に実施例、比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、断りのない限り重量基準である。

【 0 0 3 7 】

(1) 重合体組成

ポリエーテル重合体のポリマー組成は、 $500\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ 、及び $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて測定した。

【 0 0 3 8 】

(2) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w / M_n)

M_w および M_w / M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて以下の条件により測定した。

装置：東ソー株式会社製 GPC システム

カラム：東ソー株式会社製 $\text{G7000HHR} + \text{GMHHR-H}$

溶媒：DMF (リチウムブロマイド 5 mmol/L)

流速： 1 ml/min カラム温度： 40°C

分子量標準物質：ポリマーラボラトリー社製標準ポリスチレン

【 0 0 3 9 】

(3) 酸化防止剤表面付着率

ポリエーテル重合体組成物中の、酸化防止剤全量に対するポリエーテル重合体粒子表面付着量の比率は次の方法により求める。酸化防止剤が表面に付着したポリエーテル重合体粒子を特定量採取し、特定量のジエチルエーテルで洗浄して該酸化防止剤を洗い出し、該ジエチルエーテル溶液を紫外線スペクトルにかけて溶存する酸化防止剤濃度を定量して特定量のジエチルエーテルに溶存する酸化防止剤量を算出することにより求める。

【 0 0 4 0 】

(4) 保存安定性及び加工安定性

a) 保存安定性として、ポリエーテル重合体組成物を、 40°C で、70 時間保存した後の分子量低下の有無を評価した。

b) 加工安定性として、ポリエーテル重合体組成物を、ブラベンダーにて、 60°C で、2 分間混練した後の分子量低下の有無を評価した。

分子量低下の有無は、分子鎖切断によるポリエーテル重合体の還元粘度の低下率を測定することにより判定した。尚、ポリエーテル重合体の還元粘度は、ポリエーテル重合体組成物 0.25 g をトルエン 100 g に溶解し、ウペローデ粘度計 (粘度計 No. 1) を用いて 25°C で溶液落下時間を測定し、下記式より算出した。

$$\text{還元粘度 } (\eta_{sp}/C) = \{ (t - t_0) / t_0 \} / 0.217$$

t : ポリエーテル溶液の落下時間 (秒)

t_0 : トルエンの落下時間 (秒)

【 0 0 4 1 】

(5) 固体電解質フィルムの機械的特性

ポリエーテル重合体組成物を用いて押出成形法にて固体電解質フィルムを成形する際に、フィルムにクラックが発生したり切断したりしないでロールに巻き取れる範囲の最大巻き取り速度を測定して評価した。

【 0 0 4 2 】

(6) イオン伝導度

イオン伝導度の測定は 3 0 ℃、1 m m H g 以下で 7 2 時間真空乾燥した固体電解質フィルムを白金電極ではさみ、電圧 0 . 5 V、周波数範囲 5 H z ～ 1 3 M H z の交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。

10

【 0 0 4 3 】

実施例 1

n -ヘキサン中で、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドを用いて公知の方法によりスラリー重合を行い、エチレンオキシド単位 (E O) 9 0 モル % 及びプロピレンオキシド単位 (P O) 1 0 モル % であり、重量平均分子量が 3 5 0 , 0 0 0、分子量分布が 1 0 . 2 であるポリエーテル重合体 (E O / P O) のスラリーを得た。

【 0 0 4 4 】

酸化防止剤として、4 , 4' -チオビス (3 -メチルー 6 - t e r t -ブチルフェノール) (大内新興化学工業株式会社製 ノクラック 3 0 0) の 0 . 0 5 g / m l トルエン溶液を調製し、酸化防止剤の量がポリエーテル重合体に対して 0 . 5 % となるように該溶液をスラリーに添加し、3 0 ℃にて 3 0 分間攪拌して酸化防止剤を析出させた。次いで、このスラリーを金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、3 5 ℃で 4 時間真空乾燥させて、ポリエーテル重合体組成物を得た。この組成物中の酸化防止剤の量は 0 . 4 5 % であり、そのうちのほぼ全量 (9 0 % 以上) がポリエーテル重合体粒子表面に付着していた。

20

上記ポリエーテル重合体組成物の、保存安定性及び加工安定性を上記方法により評価した。結果を表 1 に記載する。

【 0 0 4 5 】

実施例 2

酸化防止剤の種類を 4' - 4 -ブチリデンービス - (6 - t e r t -ブチルー m -クレゾール) (川口化学社製 アンテージ W - 5 0 0) に、その添加量を 0 . 4 % に変えたこと以外は、実施例 1 同様にポリエーテル重合体組成物を製造した。この組成物中の酸化防止剤の量は 0 . 3 7 % であり、そのうちのほぼ全量 (9 0 % 以上) がポリエーテル重合体粒子表面に付着していた。

30

上記ポリエーテル重合体組成物の、保存安定性及び加工安定性を上記方法により評価した。結果を表 1 に記載する。

【 0 0 4 6 】

比較例 1

実施例 1 において得られたスラリーに、酸化防止剤として、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジー t -ブチルー 4 -ヒドロキシフェニル) プロピオネート (日本チバガイギー社製 イルガノックス 1 0 7 6) を、その量がポリエーテル重合体に対して 0 . 5 重量 % となるように添加した。該酸化防止剤は、スラリーの溶媒 (n -ヘキサン) に完全に溶解した。該スラリーを 3 5 ℃にて 3 0 分攪拌し、次いで、このスラリーを金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、3 5 ℃で 4 時間真空乾燥させて、ポリエーテル重合体組成物を得た。組成物中の酸化防止剤の量は 0 . 1 5 % であり、ポリエーテル重合体粒子表面にはほとんど付着していなかった。

40

上記ポリエーテル重合体組成物の、保存安定性及び加工安定性を上記方法により評価した。結果を表 1 に記載する。

【 0 0 4 7 】

比較例 2

50

実施例 1 において得られた重合体スラリーを、酸化防止剤を添加することなくそのまま金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、35℃で4時間真空乾燥させ、該重合体粒子全量に対して0.5重量%の4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)の粉体を加えてよく混ぜ合わせてポリエーテル重合体組成物を得た。

上記ポリエーテル重合体組成物の、保存安定性及び加工安定性を上記方法により評価した。結果を表1に記載する。

【0048】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ポリエーテル重合体	E0/P0	E0/P0	E0/P0	E0/P0
スラリー溶媒	n-ヘキサン	n-ヘキサン	n-ヘキサン	n-ヘキサン
酸化防止剤含有量	0.45%	0.37%	0.15%	0.5%
酸化防止剤表面付着率	90%以上	90%以上	—	—
40℃、70時間保存後 還元粘度低下率	0.5%	1.2%	20%	35%
ブランベンダー-混練後 還元粘度低下率	2%	3%	50%	38%

10

20

【0049】

表1より、ポリエーテル重合体が不溶なスラリー重合の有機溶媒（本実施例ではn-ヘキサン）に可溶の酸化防止剤を用いて製造したポリエーテル重合体組成物は、スラリーに添加した酸化防止剤全量の30%しか組成物中に残存しておらず、さらに、残存した酸化防止剤はポリエーテル重合体粒子表面にはほとんど付着していなかった。そしてこの組成物は、長期保存段階においても、ブランベンダーで混練しても、分子鎖切断により還元粘度が低下している（比較例1）。

30

【0050】

また、ポリエーテル重合体粒子に、酸化防止剤粉末を混合しただけのポリエーテル重合体組成物も、長期保存段階においても、ブランベンダーで混練しても、分子鎖切断により還元粘度が低下している（比較例2）。

これに対し、スラリー重合の有機溶媒に不溶の酸化防止剤を用いて製造したポリエーテル重合体組成物は、スラリーに添加した酸化防止剤の90%以上が組成物中に残存しており、さらに本発明に規定されるようにポリエーテル重合体粒子表面に、残存した酸化防止剤の90%以上が付着している。そしてこの組成物は、長期保存段階においても、ブランベンダーで混練しても、分子鎖切断による還元粘度の低下が小さいことが確認できる（実施例1, 2）。

40

【0051】

実施例 3

実施例1で製造したポリエーテル重合体組成物3000部にビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウムを、（電解質塩のリチウム原子のモル数）／（ポリエーテル重合体の酸素原子のモル数）の比の値が0.05となるように添加して固体電解質用組成物を得た。この組成物を二軸押し出し機に供給し、スクリュウ温度80℃、回転数150rpm、ダイ温度155℃で押し出した。得られた厚み20μmの固体電解質フィルムは、最大巻き取り速度20m／分でロールに巻き取ってもクラックや切断が生じずに、機械的強度

50

に優れていた。また、イオン伝導度は 1×10^{-5} であり、優れたイオン伝導性を示した。

【 0 0 5 2 】

【 発 明 の 効 果 】

このように、本発明方法により得られたポリエーテル重合体組成物は、固体電解質フィルム用の材料として長期間保存しても、押出成形等でフィルムに成形する際にも、いずれの場合にも分子鎖切断による分子量低下が生じないため、機械的特性とイオン伝導性に優れた固体電解質フィルムが提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

// H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

B

F ターム (参考) 4J002 CH021 DK007 EJ036 EN017 EN076 EU056 EU116 EV056 FD076 FD207

GQ00

5G301 CA30 CD01

5H029 AJ06 AJ14 AM07 AM16 CJ08 CJ12 DJ09 HJ01